

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-100019

(43)Date of publication of application : 16.04.1996

---

(51)Int.Cl. C08F 4/645  
C08F 10/00

---

(21)Application number : 06-235548

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 29.09.1994

(72)Inventor : FUJITA TAKASHI

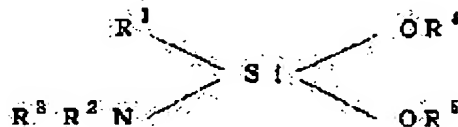
---

## (54) CATALYST FOR OLEFIN POLYMERIZATION

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a catalyst which can give a highly stereo-regular polymer of a 3 C or higher olefin (which is highly stereoregular even when it has an MFR of 50 or above) in high catalytic activity.

CONSTITUTION: This catalyst comprises a solid component of a Ziegler catalyst essentially consisting of Ti, Mg and halogens, an organoaluminum compound and a silicon compound represented by the formula (wherein R1 is a branched aliphatic hydrocarbon group or an alicyclic hydrocarbon group; and R2 to R5 are each a hydrocarbon group which is the same as or different from R1).



---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 04.02.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-100019

(43) 公開日 平成8年(1996)4月16日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 F 4/645

10/00

識別記号

MFG

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平6-235548

(22) 出願日 平成6年(1994)9月29日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 藤田 孝

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株

式会社四日市総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 山本 隆也

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合用触媒

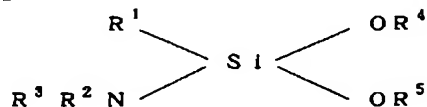
(57) 【要約】

【目的】 炭素数3以上のオレフィンを高活性かつ高立体規則性、特にMFR50以上の重合体でも高立体規則性、の重合体が製造できる触媒の提供。

【構成】 成分(A): Ti、Mg、ハロゲンを必須成分として含有するチーグラ触媒の固体成分、成分

(B): 有機アルミニウム化合物及び成分(C):

【化1】



(但し、R<sup>1</sup> は、分岐脂肪族炭化水素基または脂環式炭化水素基、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> およびR<sup>5</sup> はそれぞれR<sup>1</sup> と同一または異なる炭化水素基、を示す) で表わされるケイ素化合物からなる触媒。

【効果】 上記目的が達成される。

## 【特許請求の範囲】

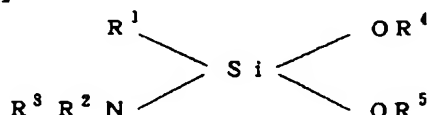
【請求項1】 下記の成分(A)、(B)および(C)よりなることを特徴とする、オレフィン重合用触媒。

成分(A)：チタン、マグネシウムおよびハロゲンを必須成分として含有する固体成分。

成分(B)：有機アルミニウム化合物

成分(C)：下記の一般式で表わされるケイ素化合物

【化1】



(ここでR<sup>1</sup>は、分岐脂肪族炭化水素基または脂環式炭化水素基、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は、それぞれR<sup>1</sup>と同一または異なる炭化水素基を、示す)。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の背景】

【産業上の利用分野】本発明は、オレフィン重合用触媒に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、炭素数3以上のオレフィンの重合に適用した場合に、高活性でしかも高立体規則性の重合体を得られ、特に分子量の小さい重合体(すなわち、MFRの大きい重合体、例えばMFRで50以上のもの)を与える重合条件で製造した重合体であっても高立体規則性を有するものであるような触媒に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび必要に応じて電子供与性化合物を含有する固体成分と、有機アルミニウム化合物および必要に応じて電子供与性化合物から成るオレフィン重合用触媒により、高収率で(すなわち、触媒活性が高い)、高立体規則性を有する重合体を製造することができることが知られている。

【0003】最近、ポリオレフィン重合体を成型するときには、経済性の観点から成型サイクルの向上のため成型スピードの向上が要求されている。そのためには、重合体の分子量が小さいことが必要となるが、その分子量が小さいときでも従来通りの高立体規則性が必要となる。高立体規則性のポリオレフィン重合体でないと、成形材料として必要な充分な性能、例えば剛性が得られ難いからである。

【0004】しかしながら、従来知られている触媒では、製造できる重合体の立体規則性は分子量の低下、即ちMFRの上昇、と共に低下する。例えば分子量の比較的大きい(例えば、MFR=1)重合体の製造のときは高立体規則性を有する重合体を得られるが、分子量の小さい(例えばMFR=50またはそれ以上)ものを製造する条件では、立体規則性は低下し高立体規則性重合体を得ることが困難な場合が多い。

【0005】そこで、上記問題点を解決するために、例えば外部ドナーとしての電子供与性化合物を多量に使用する方法が考えられるが、その場合は、活性の大幅低下や触媒のコスト上昇等の問題点が避け難い。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、前述の問題点を解決することにより、本発明は、生成重合体の分子量の比較的小さいところ、即ち、MFRが50g/10分またはそれ以上においても高立体規則性を有する重合体を高活性で得られる触媒を提供するものである。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

## 【発明の概要】

<要旨>本発明者らは、特定の触媒を使用することにより、前述の問題点を解決できることを見出して本発明に到達した。

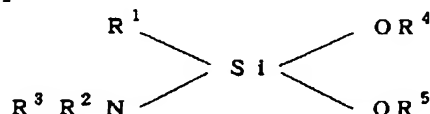
【0008】すなわち、本発明によるオレフィン重合用触媒は、下記の成分(A)および成分(B)よりなることを特徴とするものである。

成分(A)：チタン、マグネシウムおよびハロゲンを必須成分として含有する固体成分。

成分(B)：有機アルミニウム化合物

成分(C)：下記の一般式で表わされるケイ素化合物

【化2】



(ここでR<sup>1</sup>は、分岐脂肪族炭化水素基または脂環式炭化水素基、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は、それぞれR<sup>1</sup>と同一または異なる炭化水素基を、示す)。

【0009】【効果】本発明による触媒を使用すると、高活性で、高立体規則性の重合体を得られる。しかも比較的重合体の分子量の小さいところ、即ち、MFRが50g/10分またはそれ以上で、立体規則性の高い重合体を得ることができる。このような効果が発現する理由は、現在のところ不明であるが、特定のケイ素化合物成分を重合時に使用する点にあると考えている。

## 【0010】【発明の具体的説明】

<オレフィン重合用触媒>本発明によるオレフィン重合用触媒は、特定の成分(A)、成分(B)および成分(C)よりなるものである。ここで「よりなる」ということは、成分が挙示のもの(すなわち、(A)、(B)および(C)のみであるということの意味するものではなく、合目的な第四成分の共存を排除しない。

## 【0011】&lt;成分(A)&gt;本発明で使用する成分

(A)は、チタン、マグネシウムおよびハロゲンを必須成分として含有してなる固体成分である。ここで、Ti、Mgおよびハロゲンに関してこれを「必須成分とし

3

て含有し」ということは、挙示の三成分の外に合目的な他元素を含んでいてもよいこと、これらの元素はそれぞれが合目的な任意の化合物として存在してもよいこと、ならびにこれら元素は相互に結合したものと存在してもよいこと、を示すものである。チタン、マグネシウムおよびハロゲンを含む固体成分そのものは公知のものである。例えば、特開昭53-45688号、同54-3894号、同54-31092号、同54-39483号、同54-94591号、同54-118484号、同54-131589号、同55-75411号、同55-90510号、同55-90511号、同55-127405号、同55-147507号、同55-155003号、同56-18609号、同56-70005号、同56-72001号、同56-86905号、同56-90807号、同56-155206号、同57-3803号、同57-34103号、同57-92007号、同57-121003号、同58-5309号、同58-5310号、同58-5311号、同58-8706号、同58-27732号、同58-32604号、同58-32605号、同58-67703号、同58-117206号、同58-127708号、同58-183708号、同58-183709号、同59-149905号、同59-149906号各公報等に記載のものが使用される。

【0012】本発明において使用されるマグネシウム源となるマグネシウム化合物としては、マグネシウムジハライド、ジアルコキシマグネシウム、アルコキシマグネシウムハライド、マグネシウムオキシハライド、ジアルキルマグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、マグネシウムのカルボン酸塩等があげられる。これらの中でもマグネシウムジハライド及びジアルコキシマグネシウムが好ましい。

【0013】また、チタン源となるチタン化合物は、一般式  $Ti(OR^p)_4-pX_p$  (ここで、 $R^p$  は炭化水素残基、好ましくは炭素数1~10程度のものであり、 $X$  はハロゲンを示し、 $p$  は  $0 \leq p \leq 4$  の数を示す) で表わされる化合物があげられる。具体例としては、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(O-iC_3H_7)_3Cl$ 、 $Ti(O-nC_4H_9)_3Cl$ 、 $Ti(O-nC_4H_9)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)Br_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)(OC_4H_9)_2Cl$ 、 $Ti(O-nC_4H_9)_3Cl$ 、 $Ti(O-C_6H_5)_3Cl$ 、 $Ti(O-iC_4H_9)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_5H_{11})Cl_3$ 、 $Ti(OC_6H_{13})Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(O-nC_3H_7)_4$ 、 $Ti(O-nC_4H_9)_4$ 、 $Ti(O-iC_4H_9)_4$ 、 $Ti(O-nC_6H_{13})_4$ 、 $Ti(O-nC_8H_{17})_4$ 、 $Ti[OCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9]_4$  などが挙げられる。

4

【0014】また、 $TiX'_4$  (ここで、 $X'$  はハロゲンを示す) に後述する電子供与体を反応させた分子化合物をチタン源として用いることもできる。そのような分子化合物の具体例としては、 $TiCl_4 \cdot CH_3COCH_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot CH_3CO_2C_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot C_6H_5NO_2$ 、 $TiCl_4 \cdot CH_3COCl$ 、 $TiCl_4 \cdot C_6H_5COCl$ 、 $TiCl_4 \cdot C_6H_5CO_2C_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot ClCOCH_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot C_4H_4O$  等が挙げられる。

【0015】また、 $TiCl_3$  ( $TiCl_4$  を  $H_2$  で還元したもの、 $Al$  金属で還元したもの、あるいは有機金属化合物で還元したもの等を含む)、 $TiBr_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl_2$ 、 $TiCl_2$ 、ジシクロペンタジエニルチタニウムジクロライド等のチタン化合物の使用も可能である。

【0016】これらのチタン化合物の中でも4価のチタン化合物、特に  $TiCl_4$ 、 $Ti(OC_4H_9)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$  等が好ましい。

【0017】ハロゲンは、上述のマグネシウムおよび (または) チタンのハロゲン化合物から供給されるのが普通であるが、他のハロゲン源、たとえば  $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 、 $Al(C_2H_5)_3Cl_2$ 、 $Al(OC_2H_5)_2Cl$ 、等アルミニウムのハロゲン化物や  $SiCl_4$ 、 $Si(CH_3)_3Cl$ 、 $Si(i-C_3H_7)_2Cl_2$ 、等のケイ素のハロゲン化物、 $PCl_5$ 、等のリンのハロゲン化物、 $WCl_6$ 、 $MoCl_5$ 、等といった公知のハロゲン化剤から供給することもできる。

【0018】触媒成分中に含まれるハロゲンは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素またはこれらの混合物であってもよく、特に塩素が好ましい。

【0019】本発明に用いる固体成分は、上記必須成分の他に  $Al(O-iC_3H_7)_3$  等のアルミニウム化合物および  $B(OCH_3)_3$ 、 $B(OC_2H_5)_3$ 、 $B(OC_6H_5)_3$  等のホウ素化合物、等の他成分の使用も可能であり、これらがアルミニウムおよびホウ素等の成分として固体成分中に残存することは差支えない。

【0020】さらに、この固体成分を製造する場合に、公知の電子供与体を内部ドナーとして使用して製造することもでき、それが好ましい態様である。

【0021】この固体成分の製造に利用できる電子供与体 (内部ドナー) としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸及び無機酸のエステル類、エーテル類、酸アミド類、酸無水物類のような含酸素電子供与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネートのような含窒素電子供与体などを例示することができる。

【0022】より具体的には、(イ) メタノール、エタノール、プロパノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、

イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数1ないし18のアルコール類、(ロ)フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、ノニルフェノール、ナフトールなどのアルキル基を有してよい炭素数6ないし25のフェノール類、(ハ)アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノンなどの炭素数3ないし15のケトン類、(ニ)アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2ないし15のアルデヒド類、(ホ)ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、酢酸セロソルブ、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、ステアリン酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサン、カルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、安息香酸セロソルブ、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、γ-ブチロラクトン、α-バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチレンなどの炭素数2ないし20の有機酸エステル類、(ヘ)ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、フェニルトリエトキシシラン、t-ブチルメチルジメトキシシラン、 $C_2H_5C(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$ などのケイ酸エステル類などの無機酸エステル類、(ト)アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリド、塩化フタロイル、イソ塩化フタロイルなどの炭素数2ないし15の酸ハライド類、(チ)メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素数2ないし20のエーテル類、(リ)酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイル酸アミドなどの酸アミド類、(ヌ)メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリブチルアミン、ピペリジン、トリベンジルアミン、アニリン、ピリジン、ピコリン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類、(ル)アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリルなどのニトリル類、などを挙げることができる。これらの電子供与体は、二種以上用いることができる。これらの中で好ましいのは有機酸エステル、無機酸エステルおよび有機酸ハライドであり、特に好ましいのはフタル酸エステル、酢酸セロソルブエステル、フタル酸ハライドおよびケイ酸エステルである。

#### 【0023】成分(A)の製造

成分(A)は、成分(A)を構成する各成分を、又は必要により上記任意成分を段階的にあるいは一時に相互に接触させ、好ましくはその中間および(または)最後に有機溶媒、たとえば炭化水素またはハロ炭化水素で洗浄することによって製造することができる。上述の成分

(A)を構成する各成分の接触条件は、本発明の効果が認められるかぎり任意のものでありうるが、一般的には次の条件が好ましい。接触温度は、 $-50 \sim 200^\circ\text{C}$ 程度、好ましくは $0 \sim 100^\circ\text{C}$ 、である。接触方法としては、回転ボールミル、振動ミル、ジェットミル、媒体攪拌粉碎機などによる機械的な方法、不活性希釈剤の存在下に攪拌により接触させる方法などがあげられる。このとき使用する不活性希釈剤としては、脂肪族または芳香族の炭化水素およびハロ炭化水素、ポリシロキサン等があげられる。

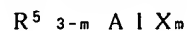
【0024】成分(A)を構成する各成分の使用量は本発明の効果が認められるかぎり任意のものでありうるが、一般的には次の範囲内が好ましい。

【0025】チタン化合物の使用量は、使用するマグネシウム化合物の使用量に対してモル比で $1 \times 10^{-4} \sim 1000$ の範囲内がよく、好ましくは $0.01 \sim 10$ の範囲内である。ハロゲン源としてそのための化合物を使用する場合は、その使用量はチタン化合物および(または)マグネシウム化合物がハロゲンを含む、含まないにかかわらず、使用するマグネシウムの使用量に対してモル比で $1 \times 10^{-2} \sim 1000$ の範囲内がよく、好ましくは $0.1 \sim 100$ の範囲内である。アルミニウムおよびホウ素化合物を使用するときのその使用量は、上記のマグネシウム化合物の使用量に対してモル比で $1 \times 10^{-3} \sim 100$ の範囲内がよく、好ましくは $0.01 \sim 1$ の範囲内である。

【0026】電子供与性化合物を使用するときのその使用量は、上記のマグネシウム化合物の使用量に対してモル比で $1 \times 10^{-3} \sim 10$ の範囲内がよく、好ましくは $0.01 \sim 5$ の範囲内である。

【0027】成分(B)

本発明で使用する有機アルミニウム化合物は、下記の一般式で表わされる化合物である。



(ここで、 $R^5$ は炭素数1~20、好ましくは1~12の炭化水素残基を、Xは水素またはハロゲンを、mは $0 \leq m \leq 2$ の数を、それぞれ示す)

このような化合物の具体例としては、(イ)トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、などのトリアルキルアルミニウム、(ロ)ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、などのアルキルアルミニウム

7

ハライド、(ハ) ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、これらの中でも(イ) トリアルキルアルミニウムが好ましい。

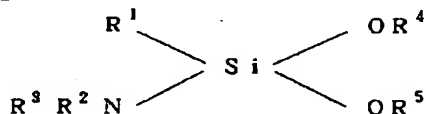
【0028】これら(イ)～(ハ)の有機アルミニウム化合物に他の有機金属化合物、たとえば $R^6_{3-q}Al(OR^7)_q$  (ここで、 $1 \leq q \leq 3$ 、 $R^6$  および  $R^7$  は同一または異なってもよい炭素数1～20、好ましくは1～12の炭化水素残基である)で表わされるアルキルアルミニウムアルコキシドを併用することもできる。

【0029】たとえば、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムエトキシドとの併用、ジエチルアルミニウムモノクロライドとジエチルアルミニウムエトキシドとの併用、エチルアルミニウムジクロライドとエチルアルミニウムジエトキシドとの併用、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムエトキシドとジエチルアルミニウムクロライドとの併用があげられる。またメチルアルモキサン、エチルアルモキサン、イソブチルアルモキサン、等のアルモキサンを使用することもできる。有機アルミニウム化合物を併用する場合は、特にトリアルキルアルミニウムとの併用が好ましい。即ち、(イ)と(ロ)、(イ)と(ハ)、(イ)とアルキルアルミニウムアルコキシド、(イ)とアルモキサンである。

【0030】成分(C)

本発明で使用するケイ素化合物は、下記の一般式で表わされるものである。

【化3】



(ここで $R^1$ は、分岐脂肪族炭化水素基または脂環式炭化水素基、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ は、それぞれ $R^1$ と同一または異なる炭化水素基を、示す)。このケイ素化合物は、本式の化合物の複数種の混合物であってもよい。

【0031】ここで、 $R^1$ が分岐脂肪族炭化水素残基である場合は、ケイ素原子に隣接する炭素原子から分岐しているものが好ましい。その場合の分岐基は、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基(たとえば、フェニル基またはメチル置換フェニル基)であることが好ましい。さらに好ましい $R^1$ は、ケイ素原子に隣接する炭素原子、すなわち $\alpha$ -位炭素原子、が2級または3級の炭素原子であるものである。とりわけ、ケイ素原子に\*



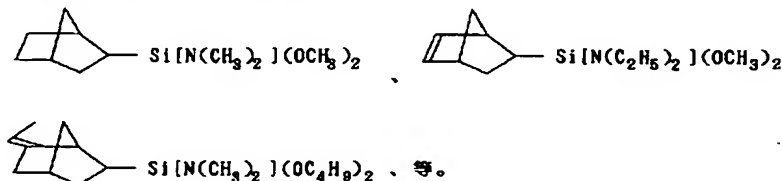
8

\*結合している炭素原子が3級のものが好ましい。 $R^1$ が分岐脂肪族炭化水素残基である場合の炭素数は通常3～20、好ましくは4～10、である。また、 $R^1$ が脂環式炭化水素残基である場合の炭素数は通常5～20、好ましくは5～10である。 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ は、それぞれ $R^1$ と同一または異なる炭化水素基であるが、それぞれ以下のものが好ましい。 $R^2$ および $R^3$ は、 $R^1$ と同一もしくは異なる炭素数1～20、好ましくは1～10、の分岐または直鎖状の飽和脂肪族炭化水素残基である。 $R^4$ および $R^5$ は脂肪族炭化水素残基、好ましくは炭素数1～10の脂肪族炭化水素残基、であることがふつうである。本発明で使用するケイ素化合物の具体例は、下記の通りである。

【0032】 $(CH_3)_3CSi(N(CH_3)_2)(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(N(C_2H_5)_2)(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(N(C_4H_9)_2)(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(N(C_3H_7)_2)(OC_2H_5)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(N(CH_3)_2)(OC_2H_5)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(N(CH_3)_2)(OC_4H_9)_2$ 、 $(CH_3)_3CSi(N(CH_3)_2)(OCH_3)(OC_3H_7)$ 、 $(CH_3)_3CSi(N(C_2H_5)_2)(OCH_3)(OC_4H_9)$ 、 $(C_2H_5)_3CSi(N(CH_3)_2)(OCH_3)_2$ 、 $(iC_3H_7)_3Si(N(C_2H_5)_2)(OCH_3)_2$ 、 $(iC_3H_7)_3Si(N(C_3H_7)_2)(OC_2H_5)_2$ 、 $(secC_4H_9)_3Si(N(CH_3)_2)(OCH_3)_2$ 、 $(C_5H_9)_3Si(N(CH_3)_2)(OCH_3)_2$ 、 $(C_5H_9)_3Si(N(C_2H_5)_2)(OCH_3)(OC_2H_5)$ 、 $(C_5H_9)_3Si(N(CH_3)_2)(OC_2H_5)_2$ 、 $(OC_6H_{11})_3Si(N(CH_3)_2)(OCH_3)_2$ 、 $(C_6H_{11})_3Si(N(C_4H_9)_2)(OCH_3)_2$ 、 $(C_6H_{11})_3Si(N(CH_3)(C_3H_7))(OCH_3)(OC_4H_9)$ 、 $(C_6H_{11})_3Si(N(CH_3)_2)(OC_4H_9)_2$ 、 $(iC_4H_9)_3Si(N(CH_3)_2)(OCH_3)_2$ 、 $(iC_4H_9)_3Si(N(C_3H_7)_2)(OC_2H_5)_2$ 、 $(CH_3)_2HC(C_3H_7)_2CSi(N(CH_3)_2)(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3)_2HC(CH_3)_2CSi(N(C_2H_5)_2)(OC_2H_5)_2$ 、

【0033】

【化4】



【0034】本発明で使用する成分(A)～(C)の使用 50 方法については、本発明の効果が認められるかぎり、

任意のものでありうるが、一般的には、次の方法が考えられる。成分(A)～(C)の使用量比は、次の範囲内が好ましい。成分(A)と成分(B)の量比は、成分(A)中のチタン成分と成分(B)のモル比(A1/Ti比)で0.1～10,000、好ましくは1～1,000の範囲内である。また、成分(B)と成分(C)の量比は、モル比(Si/A1比)で0.01～100、好ましくは、0.1～10の範囲内である。成分(A)～(C)の接触方法は、本発明の効果が認められるかぎり、任意のものでありうるが、重合槽に導入するとき、前もって、成分(A)、(B)及び(C)を接触させておくことも可能であるし、成分(A)、(B)及び(C)をそれぞれ別々に導入することも可能である。また、成分(A)と(B)、成分(A)と(C)、成分(B)と(C)をそれぞれ前もって接触させて使用することも可能である。

【0035】＜触媒の使用／重合＞本発明による触媒は、オレフィン重合用に用いられる。即ち、通常のスラリー重合に適用されるのはもちろんであるが、実質的に溶媒を用いない液相無溶媒重合（バルク重合）、溶液重合または気相重合法にも適用される。また、連続重合、回分式重合または予備重合を行なう方式にも適用される。スラリー重合の場合の重合溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、ペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の飽和脂肪族または芳香族炭化水素の単独あるいは混合物が用いられる。重合温度は室温から150℃程度、好ましくは50～100℃であり、重合圧力は大気圧～300kg/cm<sup>2</sup>程度、好ましくは大気圧～50kg/cm<sup>2</sup>であり、そのときの分子量調節剤として補助的に水素を用いることができる。

【0036】また、得られる重合体の立体規則性を制御するために重合時に第四成分として、公知のエステル、エーテル、アミン等の電子供与性化合物を使用することもできる。スラリー重合の場合は、成分(A)の使用量は、0.001～0.1グラム、成分(A)/リットル溶剤の範囲が好ましい。

【0037】本発明の触媒系で重合するα-オレフィン類は、一般式R-CH=CH<sub>2</sub>（ここで、Rは水素または炭素数1～10の炭化水素残基であり、分枝基を有してもよい）で表わされるものである。具体的には、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1などのオレフィン類がある。好ましいのはエチレンおよびプロピレンである。これらのα-オレフィンの単独重合のほか、共重合、たとえばプロピレンとプロピレンに対して30重量%までの上記オレフィン、特にエチレン、との共重合を行なうことができる。その他の共重合性モノマー（たとえば環状オレフィン、ジオレフィン等）との共重合を行なうこともできる。

【0038】本発明の触媒系では、特にプロピレンの単

独又は共重合を行うと分子量が低い、即ちMFRが高い、例えば50～300g/10分、好ましくは50～100g/10分の、プロピレン重合体においても高い立体規則性が得られる。

【0039】

【実施例】

実施例-1

【成分(A)の製造】十分に窒素置換したフラスコに、脱水および脱酸素したn-ヘプタン200ミリリットルを導入し、次いでMgCl<sub>2</sub>を0.4モルおよびTi(O-nC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>を0.8モル導入し、95℃で2時間反応させた。反応終了後、40℃に温度を下げ、次いでメチルヒドロポリシロキサン（20センチストークスのもの）を48ミリリットル導入し、3時間反応させた。生成した固体成分をn-ヘプタンで洗浄した。ついで十分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製したn-ヘプタンを50ミリリットル導入し、上記で合成した固体成分をMg原子換算で0.24モル導入した。ついでn-ヘプタン25ミリリットルにSiCl<sub>4</sub>0.4モルを混合して30℃、30分間でフラスコへ導入し、70℃で3時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで洗浄した。次いでn-ヘプタン25ミリリットルにSiCl<sub>4</sub>10ミリリットルをフラスコに導入して80℃で6時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで十分に洗浄して成分(A)とした。このもののチタン含量は、2.7重量%であった。

【0040】【プロピレンの重合】攪拌および温度制御装置を有する内容積1.5リットルのステンレス鋼製オートクレーブに、十分に脱水および脱酸素したn-ヘプタンを500ミリリットル成分(B)としてトリエチルアルミニウム125ミリグラム、成分(C)として(t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Si[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>41.9ミリグラムおよび上記で製造した成分(A)を15ミリグラム、次いで、水素を400ミリリットル導入し、昇温昇圧し、重合圧力=5kg/cm<sup>2</sup>G、重合温度=75℃、重合時間=2時間の条件で重合操作を行なった。重合終了後、得られたポリマースラリーを濾過により分離し、ポリマーを乾燥させた。その結果、161.8グラムのポリマーが得られた。また、濾過液からは、0.26グラムのポリマーが得られた。沸騰ヘプタン抽出試験より、全製品1.1（以下T-1.1と略す）は、99.0重量パーセントであった。MFR=51.7g/10分、ポリマー嵩比重=0.48g/ccであった。

【0041】実施例-2

【成分(A)の製造】十分に精製した窒素で置換した500ミリリットルのフラスコに、Mg(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>を20グラム、精製したトルエンを100ミリリットル、次いでTiCl<sub>4</sub>60ミリリットルを導入し、70℃に昇温し、次いで酢酸セルソルブを3.6ミリリット



11

ル導入し、100℃に昇温し、3時間反応させた。反応終了後、反応物をn-ヘプタンで十分に洗浄した。その後、TiCl<sub>4</sub> 100ミリリットルを導入し、110℃で3時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで十分に洗浄して、成分(A)とした。チタン含有量=2.1重量%、酢酸セルソルブ含量=13.1重量%であった。

【0042】(プロピレンの重合) 実施例-1のプロピレンの重合において、成分(C)として(t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)Si[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 48.10ミリグラムを使用した以外は、全く同様にプロピレンの\*


表 - 1

比較例	成分(C) ( ) 使用量	ポリマー 収 量 (g)	T-I.I (wt%)	MFR (g/10分)	ポリマー 嵩 比 重 (g/cc)
- 1	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (32.7mg)	132.6	95.2	57.4	0.47
- 2	(t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )Si[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (38.3mg)	113.8	85.4	88.3	0.44

【0045】実施例-3～7

実施例-1のプロピレンの重合において、成分(C)として表-2に示すケイ素化合物を使用した以外は、全く

表 - 2

実施例	成分(C) ( ) 使用量 (mg)	ポリマー 収 量 (g)	T-I.I (wt%)	MFR (g/10分)	ポリマー 嵩 比 重 (g/cc)
- 3	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CSi[N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> ](OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	168.2	99.1	49.2	0.48
- 4	(C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> )Si[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	142.6	98.4	49.7	0.47
- 5	(i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )Si[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	156.7	98.7	51.6	0.48
- 6	HC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	183.9	98.7	55.4	0.47
- 7	 Si[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	137.7	98.2	55.8	0.46

12

\*重合を行なった。203.8グラムのポリマーが得られ、T-I.I=98.5重量%、MFR=62.6g/10分、ポリマー嵩比重=0.45(g/cc)であった。

【0043】比較例1～2

実施例-1のプロピレンの重合において、成分(C)として、表-1に示すケイ素化合物を使用した以外は、全く同様に重合を行なった。その結果を表-1に示す。

【0044】

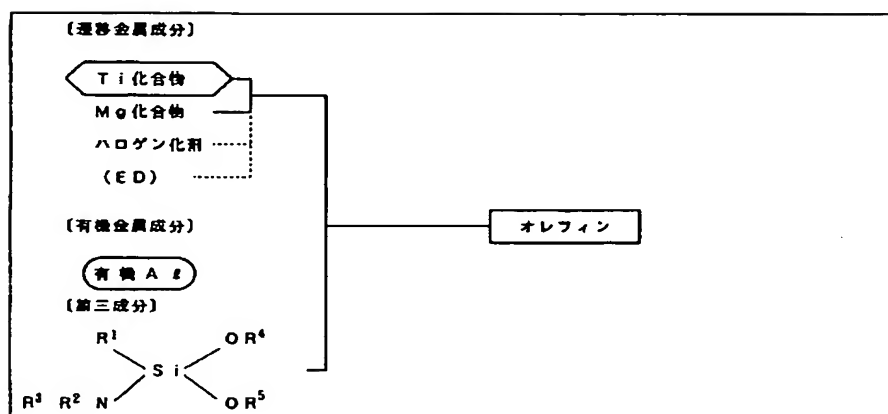
【表1】

同様に重合を行なった。その結果を表-2に示す。

【0046】

【表2】

【図1】



第 1 図

## 【手続補正書】

【提出日】平成7年1月17日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】追加

## 【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】チーグラ触媒に関する本発明の技術内容の理解を助ける為のものである。